



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

# ⑫ Offenlegungsschrift ⑩ DE 196 50 045 A 1

⑦① Aktenzeichen: 196 50 045.1  
⑦② Anmeldetag: 3. 12. 96  
⑦③ Offenlegungstag: 4. 6. 98

⑦⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 07 D 211/58**  
C 07 D 401/06  
C 07 C 263/18  
C 08 G 18/78  
C 09 D 175/04  
C 09 K 15/30  
// (C07D 401/06,  
211:58,251:26)C07C  
265/14,C08G 18/42,  
18/79

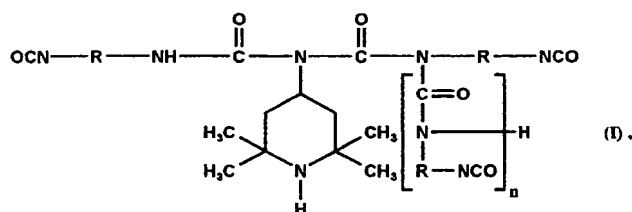
DE 196 50 045 A 1

⑦① Anmelder:  
Hüls AG, 45772 Marl, DE

⑦② Erfinder:  
Gras, Rainer, Dr., 44879 Bochum, DE; Wolf, Elmar,  
Dr., 45661 Recklinghausen, DE

⑦④ Lackpolyisocyanate mit eingebautem HALS-Stabilisator

⑦⑤ Lackpolyisocyanate mit einem eingebauten HALS-Stabilisator der Formel I, bestehend aus Addukten des Triacetondiamins (TAD) und aliphatischen, (cyclo)aliphatischen, cycloaliphatischen Diisocyanaten der Formel I



wobei R C<sub>4-14</sub>-(Cyclo)-Alkylen-Rest oder alkylsubstituierter C<sub>4-14</sub>-(Cyclo)-Alkylen-Rest und n = 0,1-3 bedeuten, und diese pro primärer Aminogruppe des TAD mindestens 2 Mol Diisocyanat enthalten.

DE 196 50 045 A 1

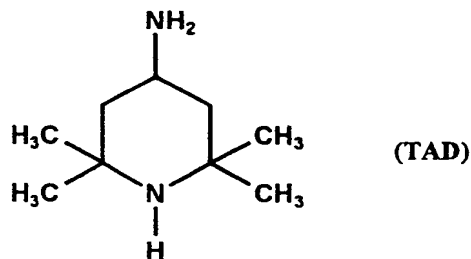
## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Lackpolyisocyanate mit einem eingebauten HALS-Stabilisator, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, deren Verwendung zur Herstellung von 2K-PUR-Lacken und als reaktiver Zusatz zur UV-Stabilisierung von 2K-PUR-Lacken sowie feuchtigkeitshärtenden 1K-PUR-Lacken.

Zweikomponenten-Polyurethanlacke (2K-PUR-Lacke) haben aufgrund ihrer hervorragenden technologischen Eigenschaften für eine Vielzahl unterschiedlichster Anwendungsgebiete Bedeutung erlangt. Sie ergeben bereits bei Raumtemperaturtrocknung lösemittel- und chemikalienbeständige Beschichtungen mit ausgezeichneten optischen und mechanischen Eigenschaften. Diese 2K-PUR-Lacke müssen gegen Abbau durch Sonneneinstrahlung stabilisiert werden. Als Stabilisatoren werden die bekannten UV-Stabilisatoren auf Benzotriazol-Basis (z. B. Tinuvin® 326) bzw. die Radikalfänger auf Basis von stark sterisch gehinderten Aminen (z. B. Tinuvin® 770), bevorzugt eine Kombination von beiden Substanzklassen (synergistische Effekte!) eingesetzt. Nachteilig bei den mit diesen Stabilisatoren stabilisierten 2K-PUR-Lacken ist die nur begrenzte Lebensdauer des Stabilisators, der mit der Zeit an die Oberfläche "auswandert" und dort abgebaut wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, Diisocyanataddukte zur Verfügung zu stellen, mit denen man ohne Zusatz oder mit geringen Mengen eines Stabilisators permanent stabilisierte 2K-PUR-Beschichtungen herstellen kann.

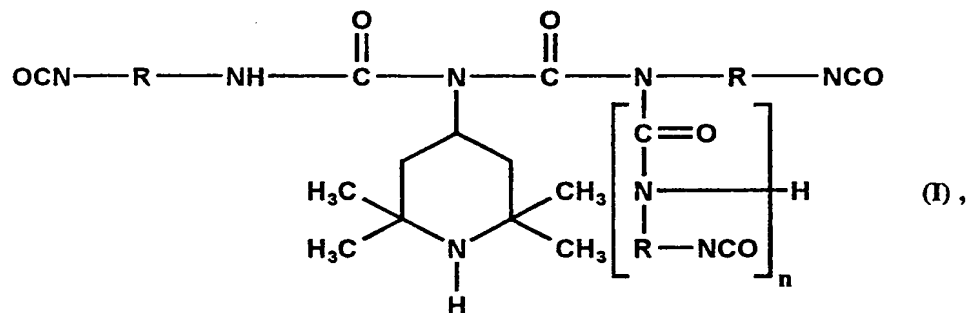
Diese Aufgabe konnte durch Bereitstellung von Diisocyanataddukten, die man durch Reaktion von Diisocyanaten und folgendem sterisch gehindertem Amin:



erhält, gelöst werden.

Bei diesem Amin handelt es sich um das Triacetondiamin, das im folgenden als TAD abgekürzt wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Lackpolyisocyanate mit einem eingebauten HALS-Stabilisator, bestehend aus Addukten des TAD und aliphatischen, (cyclo)aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanaten folgender Zusammensetzung:



wobei R gleich C<sub>4-14</sub>-(Cyclo)-Alkylen-Rest oder alkylsubstituierter C<sub>4-14</sub>-(Cyclo)-Alkylen-Rest und n = 0, 1-3 bedeuten, und diese pro primärer Aminogruppe des TAD mindestens 2 mol Diisocyanat enthalten.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Lackpolyisocyanaten mit einem eingebauten HALS-Stabilisator, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß das Diisocyanat mit dem TAD im Molverhältnis 5-20 : 1 umgesetzt wird, und nach erfolgter Umsetzung das nicht umgesetzte Diisocyanat durch eine Kurzwegdestillation bei 120-180°C/0,1 mbar vom Reaktionsprodukt abgetrennt wird.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Lackpolyisocyanate erfolgt in zwei Stufen, wobei in der ersten Stufe das Diisocyanat mit dem TAD umgesetzt wird. Hierbei wird zu dem auf 130-160°C erhitztem Diisocyanat TAD unter intensivem Rühren innerhalb von ca. 1 h unter Stickstoff und Ausschluß von Feuchtigkeit so zudosiert, daß auf 1 mol TAD 5-20 mol, vorzugsweise 10 mol, Diisocyanat zur Reaktion kommen. Nach Beendigung der TAD-Zugabe wird so lange bei 130-150°C, ggf. in Gegenwart eines Katalysators, wie z. B. 1,4-Diazobi-cyclo-[2.2.2]octan (Dabco®) oder Dimethylcyclohexylamin, der in Mengen von 0,1-1 Gew.-% vorhanden sein kann, weitererhitzt, bis pro Mol TAD zwei NCO-Äquivalente Diisocyanat umgesetzt sind. Danach wird das nicht umgesetzte Diisocyanat bei 120-180°C/0,1 mbar durch eine Kurzwegdestillation abgetrennt. Der Monomergehalt der so hergestellten erfindungsgemäßen Verbindungen liegt bei < 0,5%.

Als Reaktionskomponenten, die zur Umsetzung mit dem TAD eingesetzt werden können, eignen sich aliphatische, cycloaliphatische und/oder (cyclo)aliphatische Diisocyanate, wie z. B. in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 14/2, S. 61-70, und dem Artikel von W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie 562, S. 75-136, beschrieben. Besonders bevorzugt werden Tetramethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, 2-Methylpentamethyldiisocyanat, 2,2,4(2,4,4)-Trimethylhexamethyldiisocyanat, Cyclohexan-1,3- und 1,4-diisocyanat, 3-Isocyanatomethyl-

3.5.5-trimethylcyclohexylisocyanat (Isophorondiisocyanat, IPDI), 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, Hexahydroxylendiisocyanat-1.2 und -1.4 eingesetzt.

Das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte TAD ist eine seit langem bekannte Verbindung (F.Asinger et. al. Monatsh. Chemie 99 [1968] S. 1437, 1444–1445), DE-OS 28 07 172.

Bei den erfindungsgemäßen Verbindungen handelt es sich im allgemeinen um Verbindungen des Molekularbereichs 800–1500. Die Verfahrensprodukte sind hochviskos bis fest. Bei den festen Produkten variiert der Schmelzpunkt in einem Bereich von 40°C–80°C. Die bevorzugten erfindungsgemäßen Verbindungen sind darüber hinaus durch einen Gehalt an sterisch gehinderten Aminogruppen von 0,8–1,2 mmol/g, einen Gehalt an basischem N von 0,8–1,2 mmol/g und einen Gehalt an freien NCO-Gruppen (berechnet als NCO) von 14–21% charakterisiert. Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind in den auf dem Lacksektor üblichen Lösemitteln wie Toluol, Xylol (auch technische Gemische), Tetrahydrodronaphthalin; Ketone wie Methylisobutylketon, Diisobutylketon, Isophoron und Ester wie n-Hexylacetat, n-Butylglykolacetat, Methoxypropylacetat gut löslich. Des weiteren sind sie mit den zur Härtung eingesetzten OH-Gruppen enthaltenden Harzen (OH-Gruppen enthaltende Polyester und Polyacrylate) ausgezeichnet verträglich.

Die Verfahrensprodukte eignen sich als Härter für Zerewitinoff-aktive Wasserstoffatome aufweisende höherfunktionelle thermoplastische Verbindungen. Das bedeutendste Anwendungsgebiet für derartige Systeme ist ihre Verwendung als permanent stabilisierte Bindemittel für 2K-PUR-Lacke.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demnach auch bei Raumtemperatur bis 180°C härtbare 2K-PUR-Lacke auf Basis der erfindungsgemäßen Diisocyanat-Addukte und OH-Gruppen aufweisenden Polymeren der folgenden Zusammensetzung:

- a) 100 Gew.-T. OH-gruppenhaltiges Polymer
- b) 10–90 Gew.-T. Polyisocyanat der Formel I
- c) 0–160 Gew.-T. Pigmente
- d) 0–200 Gew.-T. übliche Füllstoffe
- e) 0–5 Gew.-T. Katalysator
- f) 0,5–5 Gew.-T. Verlaufsmittel

wobei ein OH/NCO-Verhältnis von 1 : 0,5–1,2, vorzugsweise 1 : 0,8–1,1 und insbesondere 1 : 1 zugrunde liegt.

Der Bestandteil a kann im Prinzip jedes mehr als zwei OH-Gruppen enthaltende Polymer sein, das einen Glasumwandlungspunkt zwischen 20 und –25°C aufweist. Hierbei handelt es sich um Polyetherpolyole, Polyesteramidpolyole, Polyurethanpolyole, hydroxylierte Acrylatharze usw., deren OH-Gruppen für die Vernetzung mit den erfindungsgemäßen Diisocyanataddukten bestimmt sind. Besonders bevorzugt sind unter den zahlreichen Möglichkeiten für Hydroxylgruppen tragende Polymere im Rahmen der Erfindung Polyesterpolyole. Solche Polyesterpolyole weisen eine Funktionalität von > 2 und eine OH-Zahl von 25–300 mg KOH/g, bevorzugt 30–150 mg KOH/g auf ihre Herstellung gehört zum Stand der Technik und wird z. B. in der DE-OS 30 30 554 beschrieben.

Um die Geliergeschwindigkeit der lösemittelhaltigen 2K-PUR-Lacke zu erhöhen, kann man Katalysatoren zusetzen. Als Katalysatoren verwendet man Organozinnverbindungen wie Di-butylzinn-dilaurat (DBTL), Sn(II)-octoat, Dibutylzinnmaleat usw. Die Menge an zugesetztem Katalysator beträgt bevorzugt 0,03–0,5 Gew.-T. auf 100 Gew.-T. des OH-Gruppen enthaltenden Polyesters. Die erfindungsgemäßen 2K-PUR-Lacke werden vorteilhaft dort eingesetzt, wo hohe Beständigkeiten in der Außenbewitterung, etwa bei der Glanzhaltung pigmentierter Lacke, der Reißbeständigkeit von Klarlacken auf Metallic-base-coats, gefordert sind.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen zur Herstellung von 2K-PUR-Lacken in Kombination mit den bekannten NCO-haltigen, monomerfreien Lackpolyisocyanaten wie isocyanuratgruppenhaltige Polyisocyanate (Vestanat® T 1890 Desmodur® N 3300), biuretgruppenhaltige Polyisocyanate (Desmodur® N 3200), isocyanurat- und allophanatgruppenhaltige Polyisocyanate (EP 0 524 500, 0 524 501, 0 535 483), urethangruppenhaltige Polyisocyanate (Trimethylolpropanaddukt des Isophorondiisocyanats sowie des Hexamethylenendiisocyanats). Bei diesen erfindungsgemäßen 2K-PUR-Lacken besteht die NCO-Komponente aus 10–90 Gew.-%, vorzugsweise 20–50 Gew.-% der erfindungsgemäßen Lackpolyisocyanate. Die mit solchen Kombinationshärtern hergestellten 2K-PUR-Lacke zeichnen sich durch extrem gute Beständigkeiten bei Temperaturbelastung sowie Außenbewitterung aus.

Ein weiteres großes Einsatzgebiet der erfindungsgemäßen Verbindungen und Gegenstand der Erfindung ist der Zusatz zu feuchtigkeitshärtenden lösemittelhaltigen 1K-PUR-Lacken. Sie werden den feuchtigkeitshärtenden 1K-PUR-Lacken in Mengen von 10–60 Gew.-%, bevorzugt 20–40 Gew.-% (bezogen auf die NCO-Komponente) zugesetzt und bewirken eine deutliche Erhöhung der Beständigkeit bei der Außenbewitterung.

## Experimenteller Teil

### Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen

#### Allgemeine Herstellungsvorschrift

Zu dem auf 130–150°C erhitzten Diisocyanat (10 mol) wird unter intensivem Rühren 1 mol TAD innerhalb ca. 1 h gegeben. Nach Beendigung der TAD-Zugabe wird das Reaktionsgemisch mit 0,2 Gew.-% Dabco versetzt und 2–4 h bei 140°C erhitzt, bis pro Mol TAD 2 NCO-Äquivalente umgesetzt sind. Danach wird das nicht umgesetzte Diisocyanat durch eine Kurzwegdestillation bei 120–180°C vom Reaktionsprodukt abgetrennt.

Die in der nachfolgenden Tabelle angeführten Produkte wurden nach dieser Vorschrift hergestellt.

Tabelle: Erfindungsgemäße Verbindungen - Zusammensetzung und Kenndaten

Beispiel Nr.	Zusammensetzung (theoretisch)		NCO gef. Gew.-%	NCO ber. Gew.-%	Monomer Gew.-%	NH <sub>2</sub> gef. mmol/g	NH <sub>2</sub> ber. mmol/g
	mol TAD	mol Diisocyanat					
1	1	2 Isophorondiisocyanat	15,5	14,0	0,5	1,2	1,66
2	1	2 Hexamethyldiisocyanat	20,6	17,07	0,2	1,1	2,03
3	1	2 2.2.4(2.4.4.)-Trimethyl- hexamethyldiisocyanat	16,5	14,58	0,4	1,2	1,73
4	1	2 2-Methylpentamethylen- diisocyanat	20,4	17,07	0,1	1,15	2,03
5	1	2 4,4'-Diisocyanato-di- cyclohexylmethan	14,0	12,35	0,6	0,8	1,47

## Patentansprüche

1. Lackpolyisocyanate mit einem eingebauten HALS-Stabilisator, bestehend aus Addukten des Triacetondiamins (TAD) und aliphatischen, (cyclo)aliphatischen, cycloaliphatischen Diisocyanaten der Formel I



- Leerseite -